

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103674

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/49  
H01L 41/187  
H01L 41/24

(21)Application number : 10-274945

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : FUJINAKA YUJI

## (54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve heat resistance and thermal shock resistance by calcining a mixture obtained by adding a specific amount of  $Mn_3O_4$  to a main component comprising Pb, Mn, Nb, Ti, Zr and O, and in a specified composition, milling the calcined product, adding an organic binder to the milled product, compacting the resultant materials, baking the compact, and carrying out the polarization of the baked compact.

**SOLUTION:**  $Mn_3O_4$  in a proportion of 0.3-0.8 wt.% as a subsidiary ingredient based on a main component in the proportion of 100 wt.% is added to and mixed with the main components of the formula  $Pb\alpha(Mn1/3Nb2/3)xTiyZrzO_3$  ( $1.00 \leq \alpha \leq 1.05$ ;  $0.07 \leq x \leq 0.28$ ;  $0.42 \leq y \leq 0.62$ ;  $0.18 \leq z \leq 0.45$ ;  $x+y+z=1$ ). The obtained mixture is calcined at about 900°C, and the calcined product is milled by a ball mill. An organic binder such as a PVA is added to the milled raw material, and the resultant materials are subjected to pressure compacting to provide a prescribed shape. The obtained compact is baked in a closed furnace at about 1,150-1,290°C. The obtained sintered body is polarized by applying 2.5-3.0 kV/mm direct electric field to the sintered body at 130-180°C. As the result, the objective piezoelectric ceramic composition excellent in heat stability, and causing small change of a resonance frequency after applying a thermal shock, and before and after of temperature cycling is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103674

(P2000-103674A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テラトド\* (参考)

C 0 4 B 35/49

C 0 4 B 35/49

4 G 0 3 1

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 F

41/24

41/22

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-274945

(71) 出願人 000005821

(22) 出願日

平成10年9月29日 (1998.9.29)

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 藤中 祐司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁護士 岩橋 文雄 (外2名)

Fターム (参考) 4G031 AA11 AA12 AA14 AA19 AA32  
BA10 GA15

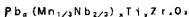
(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は圧電磁器組成物およびその製造方法に関するもので、耐衝撃性を高めることを目的とするものである。

【解決手段】 一般式 (化1) で表される主成分に、副成分として前記主成分100重量%に対してMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3〜0.8重量%添加して形成した。

【化1】



$$1.00 \leq x \leq 1.05$$

$$0.07 \leq x \leq 0.28$$

$$0.42 \leq y \leq 0.62$$

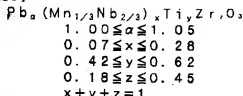
$$0.18 \leq z \leq 0.45$$

$$x+y+z=1$$

## 【特許請求の範囲】

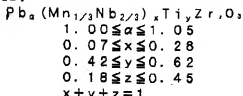
【請求項1】 一般式(化1)で表される主成分に、副成分として前記主成分100重量%に対して $Mn_1O_2$ を0.3~0.8重量%添加して形成したことを特徴とする圧電磁器組成物。

## 【化1】



【請求項2】 一般式(化2)で表される主成分に、副成分として前記主成分100重量%に対して $Mn_1O_2$ を0.3~0.8重量%添加、混合する第1の工程と、この混合物を仮焼して粉砕する第2の工程と、この粉砕原料に有機結合材を加えて所定形状に成形する第3の工程と、この成形体を焼成して焼結体を得る第4の工程と、この焼結体を130~180℃の温度範囲において2.5~3.5 kV/mmの範囲内の直流電界を印加して分極する第5の工程とからなる圧電磁器組成物の製造方法。

## 【化2】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に厚みすべりモード共振を利用したフィルタ、発振子に用いるもので、耐熱性が良好で熱衝撃および温度サイクル前後での共振周波数変化が少ない高精度の共振周波数を有する圧電磁器組成物およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より圧電磁器組成物としてはチタン酸ジルコン酸鉛磁器、マグネシウムニオブ酸チタン酸ジルコン酸鉛磁器および亜鉛ニオブ酸チタン酸ジルコン酸鉛磁器などがあり、使用目的に応じて種々の改良がなされてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 フィルタ、発振子に用いる圧電磁器組成物は表面実装タイプのチップ部品に対応するため半田付け実装温度に耐えうる耐熱性（脱分極が少ない）と耐熱後の共振周波数変化が小さいことが要求されている。

【0004】 さらに従来の圧電磁器組成物は実用上に重要な信頼性の一つである温度サイクル前後で共振周波数に変化するという問題があり、電子機器の安定動作のた

め共振周波数の変化をできるだけ低く押さえる必要があった。

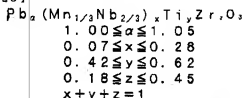
【0005】 そこで本発明は、厚みすべりモード共振を利用したフィルタ、発振子に適した耐熱性に優れ、熱衝撃印加後の共振周波数変化がきわめて小さく、温度サイクルによる共振周波数変化の少ない圧電磁器組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するため10に本発明の圧電磁器組成物は、一般式(化3)で表される主成分に、副成分として前記主成分100重量%に対して $Mn_1O_2$ を0.3~0.8重量%添加して形成したことを特徴とするものである。

## 【0007】

## 【化3】



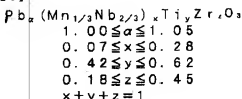
【0008】 熱衝撃および温度サイクル試験前後での共振周波数安定化の機構は詳細には明らかにできていないが、過剰のMnが粒界中に偏析することで焼結時および分極時の内部歪みが緩和されていることと、Mnの原子価が不安定であるため粒界相の抵抗が下がり分極後耐熱での焦電効果で生じた表面電荷が早く逃がれる等の効果が考えられる。これにより耐熱による脱分極が最低限に押さえられかつ空間電荷が生成した安定状態への移行がスムーズに行われる可能性がある。その結果上記目的が達成できるものであると思われる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の請求項1に記載の発明は、一般式(化4)で表される主成分に、副成分として前記主成分100重量%に対して $Mn_1O_2$ を0.3~0.8重量%添加して形成したことを特徴とする圧電磁器組成物であり、厚みすべりモード共振を利用したフィルタ、発振子に適した耐熱性に優れ、熱衝撃印加後の共振周波数変化がきわめて小さく、温度サイクルによる共振周波数変化の少ないものである。

## 【0010】

## 【化4】

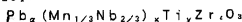


【0011】 請求項2に記載の発明は、一般式(化5)で表される主成分に、副成分として前記主成分100重

量に対して  $Mn_2O_3$  を 0.3 ~ 0.8 重量% 添加、混合する第 1 の工程と、この混合物を仮焼して粉砕する第 2 の工程と、この粉砕原料に有機結合材を加えて所定形状に成形する第 3 の工程と、この成形体を焼成して焼結体を得る第 4 の工程と、この焼結体を 130 ~ 180 °C の温度範囲において 2.5 ~ 3.5 kV/mm の範囲内の直流電界を印加して分極する第 5 の工程とからなる圧電磁器組成物の製造方法であり、厚みすべりモード共振を利用したフィルタ、発振子に適した耐熱性に優れ、熱衝撃印加後の共振周波数変化がきわめて小さく、温度サイクルによる共振周波数変化の少ない圧電磁器組成物を提供するものである。

【0012】

【化5】



$$1.00 \leq \alpha \leq 1.05$$

$$0.07 \leq x \leq 0.28$$

$$0.42 \leq y \leq 0.62$$

$$0.18 \leq z \leq 0.45$$

$$x+y+z=1$$

\*20

試料 No.	主成分組成				副成分 (重量%)
	$\alpha$	X	Y	Z	$Mn_2O_3$
1	1.020	0.150	0.480	0.370	0.500
2	1.020	0.150	0.480	0.370	0.500
3	1.050	0.150	0.480	0.370	0.500
4	1.020	0.070	0.520	0.410	0.500
5	1.020	0.280	0.430	0.290	0.500
6	1.020	0.200	0.420	0.380	0.500
7	1.020	0.080	0.520	0.300	0.500
8	1.020	0.270	0.550	0.180	0.500
9	1.020	0.070	0.480	0.450	0.500
10	1.020	0.150	0.480	0.370	0.500
11	1.020	0.150	0.480	0.370	0.500
*12	0.990	0.150	0.480	0.370	0.500
*13	1.060	0.150	0.480	0.370	0.500
*14	1.020	0.060	0.530	0.410	0.500
*15	1.020	0.290	0.400	0.310	0.500
*16	1.020	0.270	0.410	0.320	0.500
*17	1.020	0.080	0.530	0.290	0.500
*18	1.020	0.270	0.560	0.170	0.500
*19	1.020	0.080	0.450	0.460	0.500
*20	1.020	0.150	0.480	0.370	0.500
*21	1.020	0.150	0.480	0.370	0.500
*22	1.000	0.000	0.470	0.530	0.000

\*印を付したものは本発明の範囲外の試料である。

本表に記載した試料の分極条件は全て 150 °C、3.0 kV/mm、30 分である。

【0016】なお原料はこれらのみに限られるものでなく化学反応により上記の酸化物を生成するものであれば他の化合物を使用しても良い。次に前記混合物を 900 °C の温度で仮焼し、さらにボールミルにより粉砕した。これを乾燥した後結合剤としてのポリビニルアルコール水溶液を加え、造粒した後 1 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で加圧成形し、縦 50 mm、横 45 mm、高さ 7 mm の成形体を得た。ここで得られた成形体を閉炉中で 1150 ~ 1290 °C の温度で 1 時間焼成し、得られた圧電磁器矩形板より厚みすべり共振器を以下のようにして作製した。

【0017】まず圧電磁器矩形板を研磨して厚み 5 mm の

\*【0013】以下本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(実施の形態) 図 1 は本実施の形態における厚みすべりモード共振子の斜視図であり、圧電磁器 1 の上、下面に共振電極 2 を形成したものである。

【0014】まず原料として PbO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を (表 1) の組成となるように正確に秤量し、ボールミルによりよく混合した。

【0015】

10 【表 1】

40 圧電磁器 1 とした後、両面に銀電極を焼き付け、125 ~ 185 °C のシリコンオイル中で 2.4 ~ 3.60 kV/mm の直流電界を 30 分間印加して分極処理した。次に厚み方向に 0.5 mm 厚みにスライスし、0.05 μm Cr-1 μm Au の二層蒸着膜よりなる共振電極 2 をスライス面に形成し、分極方向に切断することにより図 1 に示した矩形板状の厚みすべりモード共振子を得た。これらの試料につき密度 ρ、比誘電率 ε<sub>11</sub><sup>T</sup>/ε<sub>0</sub>、電気機械結合係数 k<sub>11</sub> を測定した。耐熱性は共振子を 280 °C のホットプレート上で 1 分間保持した後の k<sub>11</sub> および共振周波数の変化率を測定した。k<sub>11</sub> ≥ 0.3、|k<sub>11</sub> 変化率

| ≤ 5%、| 共振周波数変化率 | ≤ 0.1% のものを耐熱性良好と判定した。

【0018】測定結果の中で本発明の範囲内の分極を施したものを磁器焼成温度（密度最大）とともに（表2）\*

\*にまとめた。

【0019】

【表2】

試料No.	最大焼成温度 (°C)	焼成体密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比誘電率 ε <sub>11</sub> /ε <sub>33</sub>	切角 k <sub>15</sub>	耐熱後 k <sub>15</sub>	耐熱後 k <sub>15</sub> 変化率 (%)	耐熱1分後 k <sub>15</sub> 変化率 (%)	耐熱48時間後 k <sub>15</sub> 変化率 (%)	温度サイクル100回後 共振周波数変化率 (%)
1	1215	7.78	670	0.42	0.41	-2.38	0.30	0.02	0.04
2	1210	690	0.43	0.43	-2.39	-0.01	0.03	0.04	0.04
3	1240	7.61	690	0.43	0.43	-2.33	-0.02	0.05	0.04
4	1240	7.71	575	0.41	0.4	-2.44	-0.07	0.04	0.05
5	1215	7.79	740	0.46	0.43	-2.38	-0.07	0.05	0.05
6	1210	7.77	710	0.42	0.43	-2.39	-0.02	0.05	0.05
7	1240	7.76	615	0.35	0.32	-3.03	-0.03	0.05	0.05
8	1240	7.79	530	0.32	0.31	-3.13	-0.01	0.05	0.05
9	1210	7.78	740	0.37	0.36	-2.35	-0.07	0.04	0.05
10	1210	7.80	480	0.43	0.42	-2.39	-0.08	0.07	0.05
11	1210	7.32	560	0.32	0.31	-0.13	-0.08	0.04	0.05
*12	1210	7.75	640	0.39	0.38	-2.34	-0.02	0.07	0.15
*13	1210	7.72	560	0.37	0.36	-2.70	-0.14	0.19	0.08
*14	1210	7.77	520	0.42	0.43	2.38	-0.12	0.16	0.08
*15	1240	7.79	720	0.38	0.37	-1.75	-0.21	0.13	0.14
*16	1240	7.78	720	0.38	0.37	-3.17	-0.25	0.21	0.08
*17	1240	7.76	540	0.21	-	-	-	-	-
*18	1240	7.76	280	0.25	-	-	-	-	-
*19	1240	7.76	720	0.42	0.39	-2.55	-0.18	0.21	0.12
*20	1240	7.78	740	0.39	0.37	-5.13	-0.24	0.26	0.18
*21	1240	7.79	430	0.28	-	-	-	-	-
*22	1240	7.81	740	0.38	0.34	-4.88	-0.32	0.32	0.58

\*印を付したものは、本発明の範囲内の試料である。

本表に記載した試料の分極条件は全て 50°C、3.0kV/mm、10分である。

【0020】（表3）は（表1）の試料No.1の圧電磁器で密度最大のものにつき分極条件を種々に変えた場合の共振特性を示したものである。

※【0021】

【表3】

※

分極条件	分極温度 (°C)	分極電圧 (kV/mm)	耐熱後			
			k <sub>15</sub>	k <sub>15</sub> 変化率 (%)	共振周波数変化率 (共振48時間後、%)	温度サイクル100回後 共振周波数変化率 (%)
*ア	135	3.00	0.28	-3.21	0.13	0.18
*イ	130	3.00	0.32	-2.48	0.02	0.04
*ウ	130	2.50	0.37	-2.27	0.09	0.09
*エ	135	2.50	-	-	-	-
*オ	150	2.40	0.28	-3.14	0.18	0.07
*カ	150	2.50	0.34	-2.41	0.07	0.05
*キ	150	3.50	0.43	-2.84	0.08	0.05
*ク	150	3.00	0.42	-2.33	0.07	0.05
*ケ	150	3.60	分極割れ	-	-	-

本表の分極条件に使用した試料は全て表1の試料No.1である。

【0022】温度サイクル（外1）前後での共振周波数の変動（ $(f_1 - f_2) / f_0$  の値；%）も上記共振により測定した（表2）、（表3）に示した。

【0023】

【外1】

（-40°C, 30min ↔ 80°C, 30min; 100%）

【0024】温度サイクルによる共振周波数変動については、0.1%以下のものを良品と判定した。

【0025】以下実施の形態について表を参照しながら説明する。（表1）～（表3）によるとα<1.00の試料No.12は温度サイクルによる共振周波数変化が大きく（0.1%以上）、α>1.05の試料No.13は耐熱衝撃前後での共振周波数変化が大きく（|共振周波数変化率|>0.1%）ため本発明の範囲から除外した。

【0026】x<0.07である試料No.14は耐熱衝撃前後での共振周波数変化が大きく（|共振周波数変化率|>0.1%）、x>0.28である試料No.15はキ

ューリー温度の低下が顕著で耐熱後の脱分極が大きい（k<sub>15</sub>変化率>5%）ことから本発明の範囲から除外した。

【0027】y<0.42である試料No.16は耐熱衝撃前後での共振周波数変化が大きく（|共振周波数変化率|>0.1%）、y>0.62である試料No.17は圧電性が低下している（k<sub>15</sub><0.3）ため本発明の範囲から除外した。

【0028】z<0.18である試料No.18は焼結性および圧電性が低下している（k<sub>15</sub><0.3）ため、z>0.45である試料No.19は耐熱衝撃前後での共振周波数変化が大きく（|共振周波数変化率|>0.1%）とともに温度サイクルによる共振周波数変化率が大きい（0.1%以上）ため本発明の範囲から除外した。

【0029】副成分であるMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量については主成分100重量%に対し、0.3重量%未満の試料No.20では耐熱衝撃前後での共振周波数変化が大きく（|共振周波数変化率|>0.1%）かつ温度サイクルによ

る共振周波数変化が大きい ( $>0.1\%$ ) ことから、また 0.8 重量% より多い試料 No. 21 では焼結性および圧電性が低下している ( $k_{11} < 0.3$ ) ため本発明の範囲から除外した。

【0030】分極条件については (表 3) に示したように分極温度  $130^\circ\text{C}$  未満 (分極条件ア) では分極未飽和で、分極温度が  $180^\circ\text{C}$  より高い温度 (分極条件エ) では圧電磁器の比抵抗が低下し  $2.5 \text{ kV/mm}$  以上の直流電圧が印加できなくなる。また分極電圧  $2.5 \text{ kV/mm}$  未満 (分極条件オ) では分極未飽和で、分極電圧が  $3.5 \text{ kV/mm}$  より高い電圧 (分極条件ケ) では分極中の圧電磁器の歪みが大きく、磁器割れが多発することから本発明の範囲から除外した。

【0031】

【発明の効果】以上本発明によると、厚みすべりモード共振を利用したフィルタ、発振子用圧電磁器で半田リフロー加熱を伴うチップ部品への応用が可能な耐熱性に優\*

＊、熱衝撃および温度サイクルによる共振周波数変動の小さな高精度の圧電磁器組成物を提供することができる。

【0032】特に本発明の圧電磁器組成物は厚みすべりモード共振子としたときに図 2 に示したように  $280^\circ\text{C}$  以下の熱衝撃であれば直後の共振周波数変動がほとんどない安定した共振特性を有するものであり、表面実装直後でのデバイス特性検査を実施可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

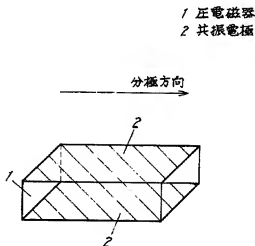
【図 1】本発明の一実施の形態における厚みすべりモード共振子の斜視図

【図 2】熱衝撃印加後の共振周波数経時変化を示す特性曲線図

【符号の説明】

- 1 圧電磁器
- 2 共振電極

【図 1】



【図 2】

